SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP7106328 (A)

Publication date:

1995-04-21

Inventor(s):

NISHIMURA HIROYUKI; ADACHI HIROSHI; ADACHI ETSUSHI; YAMAMOTO SHIGEYUKI; MINAMI SHINTAROU;

HARADA SHIGERU; TAJIMA SUSUMU; HAGI KIMIO

Applicant(s):

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

Classification:

- international: H01L21/3205; B32B27/08; C08G77/16; H01L21/312; H01L21/768; H01L23/522; H01L23/532; B32B27/08; C08G77/00; H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; (IPC1-

7): H01L21/3205; H01L21/768

- European:

B32B27/08; H01L21/312B2; H01L21/768B; H01L23/532N

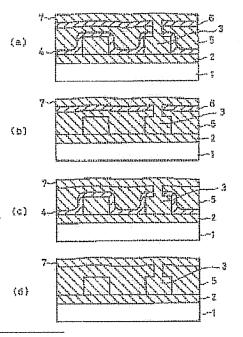
Application number: JP19930251655 19931007

Priority number(s): JP19930251655 19931007; DE19951009203 19950314;

US19950401804 19950310

Abstract of JP 7106328 (A)

PURPOSE:To improve long term reliability of a multilayered wiring structure semiconductor device, by constituting an interlayer insulating layer of a flattened layer composed of silicon ladder based resin. CONSTITUTION:A first AI wiring layer 3 and a second Al wiring 7 are interlayer-isolated by a 3layered structure composed of a silicon oxide film 4, a resin film 5, and a silicon oxide film 6. The first Al wiring layer 3 and a second Al wiring layer 7 are interlayer-isolated by a 2-layered structure composed of the resin film 5 and the silicon oxide film 6. The first Al wiring layer 3 and the second Al wiring layer 7 are isolated by a 2-layered structure composed of the silicon oxide film 4 and the resin film 5. The first Al wiring layer 3 and the second Al wiring layer 7 are isolated by a 2-layered structure composed of the silicon oxide film 4 and the resin film 5.; The first Al wiring layer 3 and the second Al wiring layer 7 are interlayer-isolated by an interlayer film composed of the resin film 5, which is formed by one time coating using coating solution having silicon ladder polymer shown by (HO)2(R2Si2O3) nH2 ((n) is an integer sufficient for weight average molecular weight to obtain 2000-100000, and R is one out of hydrogen atom, lower alkyl group, and phenyl group).



Also published as:

JP3214186 (B2)

US5728630 (A)

US5604380 (A)

团DE19509203 (A1)

团DE19509203 (B4)

包包

Data supplied from the esp@cenet database -- Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-106328

(43)公開日 平成7年(1995)4月21日

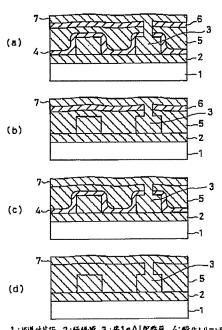
(51) Int.Cl. ⁶ H 0 1 L 21/320	5	宁内整理番号	FΙ		技術表示箇所
21/768	•		H01L	21/ 88 21/ 90	K S
			審査請求	未請求 請求項の数12	OL (全 16 頁)
(21)出願番号	特願平5-251655		(71)出願人		
(22)出願日	平成5年(1993)10月7	' 日		三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内	二丁目2番3号
			(72)発明者	西村 浩之	
				兵庫県尼崎市塚口本町菱電機株式会社生産技	
			(72)発明者	足達 廣士	
				兵庫県尼崎市塚口本町	
			(72)発明者	菱電機株式会社生産技 足立 悦志	術研究所內
			(72) 光明有	兵庫県尼崎市塚口本町	8丁日1番1号 =
				菱電機株式会社生産技	
			(74)代理人	弁理士 高田 守	
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 多層配線構造を有する半導体装置の電気特性 などの長期信頼性を向上し、加えて工程の簡略化をでき るようにすることを目的とする。

【構成】 層間膜を構成している樹脂膜 5 が、(HO) $_2$ (R_2 S i $_2$ O_3) $_8$ H_2 で示されるシリコーンラダーポリマーを有している塗布液を用いた一回の塗布で形成される。



1:半導体基板 2:矩線膜 3:芽1nAl収録音 4:酸化シリコン膜 5:消脂膜 6:酸化シリコン膜 7:芽2nAl配線管

【請求項6】

おいて、

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の配線パターンが形成された第1の配線層と、コンタクトホールを有し前記第1の配線層による凹凸を吸収するようにこの第1の配線層上に形成された層間絶縁層と、前記層間絶縁層上に所定のパターンを有して形成された第2の配線層とを有し、この第2の配線層と前記第1の配線層とが前記層間膜の所定の位置に形成されたコンタクトホールを介して接続した半導体装置であって、

前記層間絶縁層が平坦化膜から構成されており、この平 10 坦化膜が、化学式(HO) $_2$ (R_2 S i_2 O_3) $_a$ H_2 で示され、この化学式中のn がこの化合物の重量平均分子量が2000~100000を得るに十分な整数であり、この化学式中の個々のR が水素原子,低級アルキル基またはフェニル基のいずれかであるシリコーンラダーポリマーのうち少なくとも1 種類以上を含む樹脂物からなる硬化膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 請求項1記載の半導体装置において、 前記樹脂物がヒドロゲンシルセスキオキサンを含むこと を特徴とする半導体装置。

【請求項3】 請求項1記載の半導体装置において、 前記平坦化膜が側鎖に水酸基を含むシリコーンポリマー を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれか1項に 記載の半導体装置において、

前記樹脂物がシランカップリング剤を150~1000 0ppm含有していることを特徴とする半導体装置

【請求項5】 所定の配線パターンが形成された第1の配線層を形成し、前記第1の配線層による凹凸を吸収するようにこの第1の配線層上にシリコーンラダー系樹脂 30からなる平坦化膜を含む層間絶縁層を形成し、前記層間絶縁膜の前記第1の配線層上の所定の部分にコンタクトホールを形成し、前記層間絶縁層上に所定のパターンを有した第2の配線層を形成するとともに、前記層間絶縁層に形成したコンタクトホールを介して前記第1の配線層と第2の配線層とを接続する半導体装置の製造方法であって、

化学式 $(HO)_2$ $(R_2Si_2O_3)_aH_2$ で示され、この化学式中のnがこの化合物の重量平均分子量が $2000\sim1000$ を得るのに十分な整数であり、この化学式 40中の個々のRが水素原子,低級アルキル基またはフェニル基のいずれかであるシリコーンラダーポリマーのうち少なくとも1 種類以上を含む樹脂物を用い、

この樹脂物を芳香族系有機溶剤,アルコール系有機溶剤,エステル系有機溶剤およびエーテル系有機溶剤,ケトン系有機溶剤のうち少なくとも1種類以上の溶剤を加えて、樹脂濃度を5~30wt%とした樹脂溶液を塗布して塗布膜を形成し、

この塗布膜を加熱して硬化させることにより前記平坦化 膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。 請求項5記載の半導体装置の製造方法に

前記樹脂溶液が、前記シリコーンラダーポリマーの分子量が30000以上の高分子量物と、この高分子量物に対して20wt%以上の分子量が30000未満の低分子量物とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 請求項5記載の半導体装置の製造方法に おいて前記樹脂溶液がヒドロゲンシルセスキオキサンを 含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】 請求項5記載の半導体装置の製造方法において。

前記樹脂溶液が、側鎖に水酸基を含むシリコーンポリマーの濃度が $5\sim40$ wt%の溶液を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項9】 請求項5から請求項8のいずれか1項に 記載の半導体装置の製造方法において、

前記樹脂溶液が樹脂分に対して150~10000pp mのシランカップリング剤を含むことを特徴とする半導 20 体装置の製造方法。

【請求項10】 請求項5から請求項9のいずれか1項 に記載の半導体装置の製造方法において、

前記樹脂溶液の炭素含有量を所定の値に制御することを 特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】 請求項5から請求項9のいずれか1項 に記載の半導体装置の製造方法において、

脱炭素処理による前記樹脂膜の表面改質をする工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項12】 請求項10もしくは請求項11に記載の半導体装置の製造方法において、

前記樹脂膜の上および下の少なくともどちらかの層に酸 化シリコンからなる無機膜を形成する工程を有すること を特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、多層配線構造を有する半導体装置およびその製造方法に関し、特にシリコーンラダー系樹脂膜を用いた層間絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】LSIなどの半導体装置の高集積化に伴い、その配線構造は、高密度化だけでなく多層化が進んできている。そのため配線層が多層に形成された上層部では段差が激しくなり、この上に微細な配線パターンを形成すると断線など信頼性に問題を生じる。したがって、多層配線を容易にするためには層間膜の平坦化は重要な技術であり各種方法が開発されている。特に、SOG(Spin On Glass)塗布法は、段差を有する半導体基板表面に液状絶縁材料を塗布し、平坦な表50面を有する層間絶縁膜を形成する方法であり、プロセス

が容易なためしばしば用いられている。

【0003】ただし、この方法を用いると、SOG材料 から放出される水分等によってAlなどの配線に不良が 起こり電気特性の劣化など長期信頼性に問題を生じる恐 れがある。この問題を防ぐために、SOG膜と配線とが 直接に接することがないように、層間膜に3層構造をと る方法が行われている。例えば、特開平3-62554 公報に記載されているように、プラズマ気相成長により 形成される酸化膜でSOG膜を挟んだ構造をもつ3層構 造の層間絶縁膜を形成する方法がとられている。

【0004】ここで、この3層構造の層間絶縁膜の製造 方法について以下に簡単に示す。まず図5(a)に示す ように、半導体基板1、絶縁膜2の上に第1のA1配線 層3のパターンを形成する。次いで、図5(b)に示すよ うに、第1のアルミニミウム(A1)配線層3のパター ン上にプラズマCVD法により堆積形成される酸化シリ コン (SiO2)膜4を成膜し、この表面にスピンコー ターでSOG膜8を塗布形成する。次いで、図5(c) に示すようにSOG膜8表面にプラズマCVD法により 堆積形成される酸化シリコン膜 6 を成膜する。次に、こ 20 れら3層構造の層間絶縁膜の所定部分をRIE (Rea ctivelon Etching) 法によってエッチ ングしてコンタクトホールを形成する。そして、図5 (d) に示すように、この上に第2のA1配線層7をス パッタリング法などを用いて形成し、所望の形状にパタ ーニングする。

【0005】ここで、第2のA1配線7を精度良く形成 するために、下地は平坦にしておく必要がある。3層構 造の層間絶縁膜の中間に形成されるSOG膜8は、平坦 化をするために形成するが、このSOG膜8の形成を無 30 機のSOG材料を用いて一度に厚膜に塗布して形成する と、熱硬化の際の収縮などでこのSOG膜8にクラック が生じやすいという問題がある。このため、無機のSO G材料は薄く塗布して熱硬化させる必要がある。そし て、平坦性を向上させるためには、このSOG膜の薄い 形成を数回繰り返して、多層に塗布されたSOG膜8を 形成する必要がある。しかし、これではこの平坦化のた めの工程数の増加は避けれない。また、無機のSOG材 料は、元々1回の塗布では厚い膜が形成しにくいもので ある。

【0006】これに対して、シリコーン樹脂など有機系 のSOG材料を用いた場合は、1回の塗布で厚い膜が形 成しやすく、また、1回の塗布で厚く形成した膜でも、 熱硬化の時の耐クラック性がよいという特徴を有してい る。しかしながら、従来の有機系SOG材料では、一度 塗りが可能となり無機のSOG材料に比べれば塗布によ る平坦性は良いが、多層配線構造において要求される平 坦性にはまだ不十分である。また、従来の有機系のSO G材料では、膜中に存在する水分等によるガス放出量が

いるとこの水分などのガスが上や下の半導体層や金属層 に悪影響を及ぼす。従って、前述したように、無機の酸 化シリコン膜で上下を挟んだ3層構造として層間膜に用 いている。

【0007】ところが、3層の層間絶縁膜構造を用いた 場合でも、配線接続のためのスルーホールを形成する と、中間層であるSOG膜が露出することになる。この ため、スルーホール中のAlなどの配線に不良が起こり 電気特性の劣化など長期信頼性に問題を生じる。これを 回避するために、平坦化する下層の配線層の配線パター ン上にはSOG膜が残らないようにエッチパックして、 下層の配線パターン上に形成するスルーホール中に有機 SOGが露出しない構造にして用いるのが一般的であ

【0008】この点、有機SOG材料としてシリコーン ラダー系樹脂を用いると、一度に十分な厚膜を得ること が可能であるだけでなく-OH基が少ないことから脱水 縮合により発生する水分のガス放出量も少なくなる。つ まり、スルーホール中にシリコーンラダー系樹脂が露出 してもA1などの配線に不良は生じないことから、半導 体装置の構造上への制約はなくなり、工程数の削減も図 ることができる。この種のシリコーンラダー系樹脂に関 連するものとしては、例えば特開昭56-49540号 公報を挙げることができる。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記で 用いられているシリコーンラダー系樹脂は、水分などの ガス放出量が少なく配線の信頼性の点では優れている が、一〇日基が少ないため他の層との接着性に劣り、下 地膜や上敷膜との間で剥離が生じやすい。特に、分子鎖 の末端が-CH₃ 基や-C₂ H₅ 基となっていて、ここ に-OH基を持たないものや、分子量が100000を 越えていて-OH基の極端に少ないものについては、こ の接着性が劣る傾向が顕著である。しかし、分子鎖の側 鎖に一OH基が有るものでは、ガス放出量が多くなって

【0010】ところで、前述した多層配線構造の3層の 層間絶縁膜構造の形成プロセスでは、エッチバックやス ルーホール形成工程で、プラズマCVDなどにより形成 される無機のシリコン酸化膜とこの有機SOG膜とを同 時エッチングする。このため、有機SOG膜とシリコン 酸化膜のエッチングレートの差を小さくする必要があ る。有機SOG膜とシリコン酸化膜とは層間膜として隣 接して形成され、結果として同一の層として扱われるこ とになる。ここで、これらをエッチング加工するとき、 このエッチングを2種類の層同時に行おうとすると、2 つの材料でエッチングレートが大きく異なると2つの材 料のエッチング界面が一致せず、所望の加工形状を得る ことはできない。例えば、エッチバック法により下層を 無機系のSOG材料と大差なく、単層で層間膜として用 50 平坦化をするときは、上下の層のエッチングレートを同

一にしておく必要がある。

【0011】実際には、ドライエッチングにおいて、一 般的に有機SOGは無機SOGに比べてエッチングレー トが遅い。これは有機SOGが炭素を有するためであ り、無機材料をエッチング対象とした条件のドライエッ チングでは、エッチングする材料中の炭素量が多い程工 ッチングレートは遅くなる。ここで、ドライエッチング で用いるエッチングガスに酸素を含有する系を用いる と、炭素を含有する有機SOGのエッチングレートを早 シリコン酸化膜と、有機材料である有機SOGのドライ エッチングにおけるエッチングレートを同一にすれば、 これら2層構造の層間膜の同時エッチングが可能とな

【0012】ところで、シリコーンラダー系樹脂のよう な炭素含有量の多いもののドライエッチングレートを、 炭素を全く含有しないシリコン酸化膜と同一にするに は、エッチングガスに添加する酸素の量も多く必要とす る。しかしながら、エッチングガスに酸素を多く添加す ると、パターン形成のためのマスクとして用いるレジス 20 トも多くエッチングするようになる。従って、エッチン グ対象のシリコーンラダー系樹脂とマスクとなるレジス トとのエッチングの選択比が低くなる。このため、スル ーホール形成などのパターニングに支障を生じるため、 酸素の添加量には限界がある。

【0013】この発明は、上記のような問題点を解消す るためになされたもので、多層配線構造を有する半導体 装置の電気特性などの長期信頼性を向上し、加えて工程 の簡略化をできるようにすることを目的とする。

[0014]

【課題を解決するための手段】この発明の半導体装置 は、層間絶縁層がシリコーンラダー系樹脂からなる平坦 化膜から構成されていることを特徴とする。そしてこの 平坦化膜が、化学式 (HO) 2 (R2 S i 2 O3) ₁ H2 で示 され、この化学式中のnがこの化合物の重量平均分子量 が2000~10000を得るに十分な整数であり、 この化学式中の個々のRが水素原子、低級アルキル基ま たはフェニル基のいずれかであるシリコーンラダーポリ マーのうち少なくとも1種類以上を含む樹脂物からなる 硬化膜であることを特徴とする。

【0015】またこの発明の半導体装置の製造方法は、 化学式 (HO) 2 (R2 S i 2 O3) BH2 で示され、この 化学式中のnがこの化合物の重量平均分子量が2000 ~100000を得るに十分な整数であり、この化学式 中の個々のRが水素原子、低級アルキル基またはフェニ ル基のいずれかであるシリコーンラダーポリマーのうち 少なくとも1種類以上を含む樹脂物を用い、この樹脂物 を芳香族系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル 系有機溶剤およびエーテル系有機溶剤、ケトン系有機溶 剤のうち少なくとも1種類以上の溶剤を加えて、樹脂濃 50 んでいても良い(請求項4)。このことにより、上下層

度を5~30wt%とした樹脂溶液を塗布して塗布膜を 形成し、この塗布膜を加熱して硬化させることにより平 坦化膜を形成することを特徴とする。また、樹脂膜の上 と下の層に酸化シリコンからなる無機膜を形成する工程 を有し、樹脂溶液の炭素含有量を所定の値に制御するこ とを特徴とする。そして、脱炭素処理により樹脂膜の表 面改質をすることを特徴とする。

[0016]

【作用】一度塗りで優れた平坦性を有する層間絶縁層が くすることができる。このようにして、無機材料である 10 形成され、この層間絶縁層より脱ガスがほとんど無い。 また、層間絶縁層が無機の酸化シリコン膜とシリコーン 系樹脂からなる平坦化膜とから構成されているとき、こ の2つの膜でエッチングレートが同一になる。そして、 平坦化膜が酸素の含有量が低いもしくは酸素を含有しな いガスでもエッチングレートが遅くならない。

[0017]

【実施例】まず、この発明の概要について説明する。こ の発明では、半導体基板上の多層配線構造における層間 絶縁膜として、シリコーンラダー系樹脂膜を用いること を特徴とし、シリコーン系樹脂としては以下に示す化1 で示されるシリコーンラダーポリマーの硬化膜を用いる ことを特徴とする(請求項1)。これにより、脱ガスが ほとんど無く、一度塗りで優れた平坦性を有する層間絶 縁層が得られる。

[0018]

(化1)

30

$$HO = \begin{bmatrix} R \\ i \\ Si - O \end{bmatrix} H$$

$$HO = \begin{bmatrix} Si - O \\ i \\ R \end{bmatrix} D$$

式中、個々のRそれぞれは、水素原子、低級アルキル基 またはフェニル基であり、また個々のRは同種でもよく 異種でもよい。また、nは重量平均分子量が2000~ 100000を得るに十分な整数を示す。

【0019】 このシリコーンラダーポリマーは、分子鎖 の末端が「-OH」なので下地との接着性が良いが、側 鎖に「一〇H」が無いので、他の層に悪影響を及ぼすガ スの放出(脱ガス)がほとんど無い。また、このシリコ ーンラダーポリマーの分子量は、2000未満だとクラ ック耐性が悪く、100000を越えると穴埋め性に劣 る。ここで、この硬化膜が、ヒドロゲンシルセスキオキ サンや、側鎖に水酸基を含むシリコーンラダーポリマー を含んでいても良く(請求項2,3)、またこの硬化膜 がシランカップリング剤を150~10000ppm含

との接着性が向上する。

【0020】一方、この発明では、平坦化膜を樹脂溶液 を塗布して熱硬化することで形成し、その樹脂溶液の組 成は、化1で示したシリコーンラダーポリマーに有機溶 剤を加えた5~30wt%濃度溶液とする(請求項 5)。これは、固形分濃度が5%を下回ると平坦性に乏 しくなり、30%を越えると穴埋め性に劣るようになる からである。また、有機溶剤としては、芳香族系有機溶 剤、アルコール系、エステル系およびエーテル系有機溶 剤,ケトン系有機溶剤単体もしくはそれらの混合溶液を 10 用いればよい(請求項5)。

【0021】 芳香族系有機溶剤にはメトキシベンゼン, エトキシベンゼン, トルエン, 1,2,3,4ーテトラヒ ドロナフタレンなどの単体もしくは混合溶液、アルコー ル系有機溶剤にはメタノール、エタノール、1-プロパ ノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタ ノール、tertープタノールなどの単体もしくは混合 溶液、エステル系有機溶剤にはメチルアセテート、エチ ルアセテート, プロピルアセテート, イソプロピルアセ テート、プチルアセテート、イソプチルアセテート、s 20 e c ープチルアセテート、ペンチルアセテート、イソペ ンチルアセテートなどの単体もしくは混合溶液がある。 そして、ケトン系機溶剤にはアセトン、メチルエチルケ トン、メチルイソプチルケトン、シクロヘキサノン、エ ーテル系有機溶剤にはエチレングリコールジメチルエー テル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレ ングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコール ジエチルエーテルなどの単体もしくは混合溶液がある。

【0022】本発明では、シリコーンラダーポリマーの 下地との接着性を向上させることを目的として、分子量 30 の大きいものと小さいものとを混合したものを用いるよ うにした (請求項6)。30000以上の重量平均分子 量を有するシリコーンラダーポリマーに30000未満 の低分子量のシリコーンラダーポリマーを混合したもの を用いるのが望ましい。このとき混合する低分子量のシ リコーンラダーポリマーの種類は、高分子量のシリコー ンラダーポリマーと同種でも異種でもよく、低分子量品 の添加量は高分子量品に対して20wt%以上が望まし い。低分子量品の添加は下地との接着性だけでなく、塗 布特性の変化をもたらし塗布の際の平坦性や穴埋め性に 40 対しても効果がある。

【0023】また、上記の目的に対しては、ヒドロゲン シルセスキオキサン、もしくは、側鎖に水酸基を含むシ リコーンポリマーである他の無機SOG、有機SOG溶 液の添加も効果的である(請求項7,8)。ヒドロゲン シルセスキオキサンの添加量は、シリコーンラダーポリ マーに対して20~60wt%が好ましく、20wt% 未満だと効果が現れず、60wt%を越えると耐クラッ ク性に劣るようになる。上述の無機SOGもしくは有機 SOG溶液の添加量は、いずれもシリコーンラダー系樹 50 【0028】一方、炭素含有量の多いシリコーンラダー

脂塗布液に対して5~40wt%が好ましく、5wt% 未満だと効果が現れず、40wt%を越えるとガス放出 量が多くなり配線の信頼性に問題を生じる可能性があ

【0024】ここで用いられる無機SOG溶液として は、市販品であるOCDT-2 (東京応化製), SF2 700 (住友化学製), HSG-2000 (日立化成 製) などが挙げられるまた、有機SOG溶液としては、 やはり市販品であるOCDT-7(東京応化製), SF 1000 (住友化学製), HSG-2200 (日立化成 製)などが挙げられる。

【0025】さらに、本発明では、接着性を向上させる ために、シリコーンラダー系樹脂塗布液に、樹脂分に対 して150~10000ppmのシランカップリング剤 を添加するものである(請求項9)。ここで、このシラ ンカップリング剤の添加量が150ppm未満だと接着 性向上の効果が現れず、添加量が10000ppmを越 えると熱硬化成膜後のシリコーンラダー系樹脂膜の膜質 が悪くなる。

【0026】ところで、シリコーン系樹脂膜のパターニ ング方法としては、前述したように、酸素を含むCF4 とCHF。の混合ガスを用いたドライエッチングが一般 的であり、酸素の添加量によってエッチングレート比を 制御している。しかしながら、この方法を用いると、エ ッチングガス中の酸素量の変化によってパターニング時 に用いるレジストとの選択性に問題を生じたりして、他 のプロセスに悪影響を及ぼす。例えば、化1に示した化 学式の側鎖にフェニル基を有するシリコーンラダーポリ マーは、耐熱性を必要とする層間膜に有効であるが、炭 素含有量が多いためパターニング時のエッチングガスに は酸素量の多いガスを必要とする。このため、パターニ ング時に用いるレジストマスクとのエッチング比を大き くできず、パターニングの精度が得られない。

【0027】そこで、本発明者らはこの問題を解決する ため検討を進めた結果、エッチングレートの制御を層間 膜に含まれる炭素含有量によって制御できることを見い だした(請求項10)。これは、シリコーン系樹脂のエ ッチングレートは、同種のプロセスで成膜した場合、シ リコーン樹脂中に含まれる炭素量にのみに依存し、シリ コーン樹脂を構成する有機基の構造等には影響を受けな いということである。すなわち、炭素含有量の制御は、 化1で示したシリコーンラダーポリマーの側鎖の種類を 選択することによって可能である。また、炭素含有量の 異なる2種類以上のシリコーンラダーポリマーを混合す ることによっても可能である。さらに、シリコーンラダ ーポリマーと無機のヒドロゲンシルセスキオキサンとの 混合比や、シリコーン系樹脂塗布液に添加する無機SO G溶液、または有機SOG溶液の量で調整することも可 能である。

系樹脂などの有機SOGをエッチングする場合は、上述 の目的のために、脱炭素処理を行っても良い (請求項1 1)。この処理方法として不活性ガスを用いたプラズマ 処理等がある。この脱炭素処理により、シリコーンラダ 一系樹脂膜が表面改質されて無機の酸化膜が形成するの で、パターン形成のためのドライエッチングで酸素無添 加のエッチングガスが使用可能となる。このため、パタ ーニング時に用いるレジストマスクとのエッチング比を 大きくでき、精度の良いパターニングが可能となり、通 常の酸素無添加ガスのドライエッチングによるプロセス 10 VD法により形成する。その上に、シリコーンラダーポ で層間膜にスルーホールを形成することができる。

【0029】また、上述のようにエッチングレートを制 御することで、層間膜がこのシリコーンラダー系樹脂膜 と酸化シリコンからなる無機の膜との多層構造を有して いても、それら無機の膜とのエッチング比を同様にする ことが可能となる(請求項12)。このことにより、シ リコーンラダー系樹脂膜と酸化シリコンからなる無機の 膜との多層構造の層間膜でも、1回のエッチング処理で 側壁に凹凸などの無いコンタクトホールの形成が可能と なる。

【0030】以下、この発明の1実施例を図を参照して 詳細に説明する。

実施例1. 図1は、この発明の1実施例である半導体装 置の一部を示す断面図である。同図において、1はシリ コンからなる半導体基板、2は半導体基板1上に形成さ れた絶縁膜、3は絶縁膜2上に形成された第1のA1配 線層、4は第1のA1配線層3上に被覆するようにプラ ズマCVD法により形成された酸化シリコン膜、5は酸 化シリコン膜4上に形成された上述したか1で示される シリコーンラダー系の樹脂からなる樹脂膜、6は樹脂膜 30 5上に形成された酸化シリコン膜、7は酸化シリコン膜 6上に形成された第2のA1配線層である。第1のA1 配線層3と第2のA1配線層7とは、酸化シリコン膜 4, 樹脂膜5, 酸化シリコン膜6等からなる層間膜の所 定の位置に開けられたコンタクトホールを介して接続し ている。

【0031】 ここで、図1(a)は、第1のA1配線層 3と第2のA1配線層7とを、酸化シリコン膜4, 樹脂 膜5.酸化シリコン膜6からなる3層構造の層間膜で層 間分離している状態を示している。また図1 (b) は、 第1のA1配線層3と第2のA1配線層7とを、樹脂膜 5、酸化シリコン膜6からなる2層構造の層間膜で層間 分離している状態を示している。また図1 (c) は、第 1のA1配線層3と第2のA1配線層7とを、酸化シリ コン膜4, 樹脂膜5からなる2層構造の層間膜で層間分 離している状態を示している。そして、図1(d)は、 第1のA1配線層3と第2のA1配線層7とを、樹脂膜 5の1層からなる層間膜で層間分離している状態を示し ている。なお、樹脂膜5の上や下にCVD法などにより

10 や電気的な特性など半導体装置の信頼性をより向上する ことができる。

【0032】次に、図1(a)に示した半導体装置の製 造方法を、図2を用いて説明する。まず、熱酸化などに より絶縁膜2が形成された半導体基板1上にスパッタ法 などによりA1膜を堆積形成し、これを所定のフォトリ ソグラフィ技術を用いてパターニングして、第1のA1 配線層3を形成する。ついで、第1のA1配線層3を形 成した半導体基板1上に酸化シリコン膜4をプラズマC リマー溶液を回転塗布した。

【0033】このシリコーンラダーポリマー溶液は主溶 質として、以下の化2で示される重量平均分子量が20 000であるシリコーンラダーポリマーを用いた。この シリコーンラダーポリマー溶液の溶媒としては、n-ブ チルアセテート/1-プタノール(4/1)混合溶液を 用い、上述の溶質を15重量%濃度に溶解して用いた。 また添加剤としては、上述のシリコーンラダーポリマー 樹脂分に対して1000ppm濃度のシランカップリン 20 グ剤である γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラ ン (KBM-403E:信越化学工業(株)製) を用い た。なお、シランカップリング剤の添加方法は、上記の ように後でシリコーンラダーポリマー樹脂溶液に加えて も良いし、また先に溶剤に溶かしておいてから、これに 後でシリコーンラダーポリマー樹脂を溶かしても良く、 またそれぞれを溶かした溶液を混合しても良い。

[0034] [化2]

$$HO \xrightarrow{\begin{array}{c} CH_3 \\ i \\ Si - O \\ \end{array}} H$$

$$HO \xrightarrow{\begin{array}{c} i \\ O \\ Si - O \\ \end{array}} H$$

なお、式中nは重量平均分子量が2000を得るに十 分な整数を示す。

【0035】シリコンラダーポリマー溶液を回転塗布し た後、これを150℃と250℃とでそれぞれ30分間 の熱処理をした後、400℃で1時間の熱処理を行い、 **塗布したシリコーンラダーポリマー膜を熱硬化させ、樹** 脂膜5を形成する。なお、化2に示す、末端に水酸基を 有するシリコーンラダーポリマーは、特願平4-340 638号に記載された方法によって作成されたものであ

【0036】この方法により作製したシリコーンラダー ポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および 形成される酸化シリコン膜を形成することにより、強度 50 塩化水素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよ

びトリウムの各含有量も1ppb以下と不純物の含有量がきわめて少ない高純度品である。このため、このシリコーンラダーポリマーを用いた層間絶縁膜は耐熱性に優れ、また分子量分布も10以下と制御性もよく特性のばらつきも少ないため、信頼性の向上にも寄与している。

[0037] 次に、図2(b)に示すように、樹脂膜5をCF4系のガスで等方性エッチングして、平坦性を向上させ、かつ、第1のA1配線層3の配線パターン上の部分を除去もしくは薄くする。次いで、樹脂膜5の上に酸化シリコン膜6をCVD法により成膜して3層構造の個問絶縁膜を形成し、図2(c)に示すように、通常の方法でこれら3層構造の個間絶縁膜の所定部分をエッチングしてコンタクトホールを形成する。次に、この上に、図2(d)に示すように、第2のA1配線層7をスパッタリング法などにより形成し、所望の形状にパターニングして第2のA1配線層7と第1のA1配線層3とを接続する。

【0038】このように、この実施例1における半導体装置の層間絶縁膜は、平坦化に分子量の高いシリコーンラダー系の樹脂からなる樹脂膜5を用いたので、一度塗りで厚膜を形成してもクラックの無い良好な平坦性を得ることができる。また、この膜は、シランカップリング剤を添加したので、下地膜や上敷膜との接着性が良好である。そして、500℃以下の温度ではガス放出量が少なく、樹脂膜5が露出しているスルーホールにアルミ配線7を形成しても、このアルミ配線7に不良は発生しないため長期信頼性に優れている。

【0039】実施例2. この発明の図1(b)の半導体装置を、実施例1と同様の方法を用いて作製した。ただし、図2(a)の工程で、第1のA1配線層3をパター30ニングした後の酸化シリコン膜4の成膜を省略し、第1のA1配線層3のパターニング後に樹脂膜5を形成した。この実施例2の半導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに、下地や上敷膜との接着性にすぐれ、また、第1のA1配線層3やスルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生

しない。

【0040】実施例3. この発明の図1(c)の半導体装置を、実施例1と同様の方法を用いて作製した。ただし、図2(c)の工程で、樹脂膜5をエッチパックした後の酸化シリコン膜6の成膜を省略し、樹脂膜5のエッチバック後にスルーホールを形成し、2層目の第2のA1配線層7の形成を行った。この実施例3の半導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに、下地膜や上敷との接着性に優れ、また、第2のA1配線層7やスルーホール中のアルミニウムにおいても不良は発生しない。

12

【0042】実施例5.~16.ところで、上記実施例1~4では、樹脂膜5の形成に、このシリコーンラダーポリマー溶液の主溶質として、化2で示した重量平均分子量が20000であるポリメチルシルセスキオキサンを主溶質とし、n-ブチルアセテート/1-ブタノール(混合比4/1)混合溶液を溶媒として上述の溶質を15重量%濃度に溶解し、添加剤として上述のシリコーンラダーポリマー樹脂分に対して1000ppm濃度のアーグリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加したものを用いていたが、これに限るものではない。樹脂膜5を形成するためのシリコーンラダーポリマー溶液の組成を、以下の表1に示すように組合わせても良い。

[0043]

【表1】

	10			
実施例	シリコーンラダーポリマー 種 類 分子量	溶媒	濃度 wt%	シランカサプリンク゚剤 種類:添加量(pp■)
5	ポリメチルシルセスキオキサン 20000	メトキベンゼン	13	ァーゲ リシト キシブ ロヒ ル トリメトキシシラン : 1000
6	ポリメチルシルセスキオキサン 20000	メトシキペンセ゚ン /エトキシペンセ゚ン=1/1	15	γ-5" リシト" キシブ ロビ ル トリメトキシシラン : 1000
7	ポリフェニルシルセスキオキサン 2000	メトキベンゼン	18	γーケリシト・キシブロビル トリメトキシシラン:1000
8	ポリフェニルシルセスキオキサン 2000	外シキペンセ゚ン /エトキシペンセ゚ン=1/1	20	γ-ケ リシト キシブ ロビ ル トリメトキシシラン:1000
9	*'	メトシキヘ"ンセ"ン /エトキシへ"ンセ"ン=1/1	18	γーケ リシト キシブ ロビ ル トリメトキシシラン:1000
10	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	γーケ゛リシト゛キシブ゛ロヒ゛ル トリメトキシシラン: 1000
1 1	ポリメチルシルセスキオキサン 2000	nープチル アセテート	30	γ−ク゚リシト゚キシプロピル トリメトキシシラン:1000
12	*	nープ チルアセテート /1ープ タノール=1/1	18	ケーグ リシト・キシブ ロピ ル トリメトキシシラン : 1000
13	ポリメチルシルセスキオキサン 20000	シ゛エチレンク゛リコール シ゛メチルエーテル	15	γーケ、リシト、キシブ、ロピ、ル トリメトキシシラン : 1000
1 4	ポリフェニルシルセスキオキサン 2000	シ´ エチレンケ゛リコール シ´ メチルエーテル	20	ケーブ リシト・キシブ ロピ ル トリメトキシシラン : 1000
15	** リメチルフェニルシルセスキオキサン(Me:Ph=2:1) 5000	ジ エチレンク リコール ジ メチルエーテル	20	γ−5' リシト' キシブ ロヒ' ル トリメトキシシラン : 1000
16	ポリメチルシルセスキオキサン 100000	nープチル アセテート	5	ケーグ リシト・キシブ ロヒ・ル トリメトキシシラン : 1000

【0044】なお、表1のシリコーンラダーポリマーは、以下の化3で示される構造を有し、特願平4-340638号、特願平4-208994号に記載された方法や、特開平1-92224号公報に開示された方法によって作られたものである。

[0045]

【化3】

$$HO = \begin{bmatrix} R \\ i \\ S & i - O \end{bmatrix} H$$

$$HO = \begin{bmatrix} S & i - O \\ i \\ S & i - O \end{bmatrix} H$$

$$R$$

なお、式中、Rはメチル基またはフェニル基であり、個 50 との接着性に優れ、また、第1のA1配線層3、第2の

々のRはそれぞれ同種でもよく異種でもよい。また、nは重量平均分子量が $2000\sim10000$ を得るに十分な整数を示す。

【0046】表1に示したシリコーンラダーポリマーも、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩化水素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウ 40 ムの各含有量も1ppb以下と不純物の含有量がきわめて少ない高純度品である。このため、このシリコーンラダーポリマーを用いた樹脂膜5(層間絶緑膜)は耐熱性に優れ、また分子量分布も10以下と制御性もよく特性のばらつきも少ないため、信頼性の向上にも寄与している。

【0047】また、表1に示した、実施例5~17の組み合わせのシリコーンラダーポリマー溶液による樹脂膜5を用いた半導体装置においても、耐クラック性や平坦性が良好な層間膜が得られた。さらに、下地層や上敷層トの辞差性に係れ、また、第1のA1配線隔3、第2の

A 1 配線層 7 やスルーホール中のアルミニウムにおいて も不良は発生しない。

【0048】実施例17.~20.なお、上記実施例で は、用いるシリコーンラダーポリマーは1種類であった が、これに限るものではない。前述したように、重量平 均分子量が30000以上と大きいシリコーンラダーポ* *リマーの下地との接着性を向上させるために、以下の表 2に示すように、より分子量の低いシリコーンラダーポ リマーを混合して用いる。

16

[0049]

【表2】

実施例	シリコーンラダーポリマ ー 分子量 配合比	溶 媒	濃度 wt%	ا مستقدة با
17	①ポリメチルシルセスキオキサン 50000 ②ポリメチルシルセスキオキサン 5000 ①:②=1:1	nープチル アセテート	15	アーケ・リシト・キシブ・ロヒ・ルトリメトキシシラン : 1000
18	①ポリメチルシルセスキオキサン 50000 ②ポリメチルシルセスキオキサン 5000 ①:②=5:1	nーブチル アセテート	13	ケーケ リシト キシブ ロヒ ルトリメトキシジラン こ 1000
19	①ポリフェニルシルセスキオキサン 35000 ②ポリメチルシルセスキオキサン 5000 ①:②=1:1	メトキベンゼン: エトキシベンゼン =1:1	13	ケーケ リシト キシブ ロヒ ルトリメトキシシラン : 1000
20	①ポリフェニルシルセスキオキサン 35000 ②ポリフェニルシルセスキオキサン 5000 ①:②=1:1	メトキベンゼン: エトキシベンゼン =1:1	13	ケーゲ リシト・キシブ ロヒ・ル トリメトキシシラン : 1000

均分子量が50000と5000のポリメチルシルセス キオキサンを1:1に混合してn-ブチルアセテートに 濃度15wt%となるように溶解し、これにアーグリシ ドキシプロピルトリメトキシシランをシリコーンラダー ポリマーに対して1000ppmとなるように添加した シリコーンラダーポリマー溶液を用い、樹脂膜5(図 2) を形成するようにしても良い。これらの実施例の半 導体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層 間膜が得られた。さらに下地や上敷との接着性に優れ、 A1配線層3、7やスルーホール中のアルミニウムにお 40 いても不良は発生しない。

【0051】実施例21.~30. ところで、上記実施

- 【0050】例えば、実施例18に示すように、重量平 30 例では、接着性の向上のためのシランカップリング剤で ある ァーグリシドキシプロピルトリメトキシシランを1 000pm添加するようにしていたがこれに限るもの ではない。以下の表3に示すように、150~1000 リング剤を用いても同様である。これらの実施例の半導 体装置においても、耐クラック性、平坦性が良好な層間 膜が得られ、さらにこの層間膜は下地や上敷との接着性 に優れ、スルーホール中のアルミニウムにおいても不良 は発生しない。
 - [0052] 【表3】

実施例	シリコーンラダーポリマー 種 類 分子量	溶媒	渡度 wt%	ジランカップ リング 剤 種類:添加量(ppm)
21	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	γ-5" リシト" キシブ ロピ ル トリメトキシシラン: 150
22	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	γ-ヴ゚リシト゚キシプロピル トリメトキシシラン: 3 0 0 0
23	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	ビニルトリメトキシ シラン:1000
24	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	ビニルトリエトキシ シラン:1000
25	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	β-(3,41ポ+シシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン:1000
26	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	γ-ゲ リシト キシブ ロピ ル メチルジ エトキシシラン=1000
27	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	N-β(アミノエチル) γ-アミノ プロピルトリメトキシシテン=1000
28	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	N-β(アミノエチル) γ-アミノプロ ピルメチルシ゚メトキシシラン=1000
29	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	β-7ミノブ ロピ ルトリメトキシシラン =1000
30	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	N-フェニルー ケーブミノブ ロピ ルトリメトキシシラン == 1 0 0 0

【0053】実施例31.~33. ここで、上記実施例 プリング剤を用いていたが、これに限るものではなく、 ヒドロゲンシルセスキオキサンや他の無機SOGや有機 SOG溶液を添加しても同様の効果を奏する。以下の表 4に示すように、ヒドロゲンシルセスキオキサン(HS*

*Q)を20~60wt%の範囲で添加すればよい。ここ では、接着性の向上のための添加剤として、シランカッ 30 で、HSQの添加量が20wt%未満だと接着性向上の 効果が現れず、60wt%を越えると、熱硬化における 耐クラック性に劣るようになる。

[0054]

【表4】

実施例	シリコーンラダーポリマー 種 類 分子量	溶媒	濃度 wt%	HSQ添加量
31	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n ープチルアセテート	15	30wt%
32	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチルアセテート	15	20wt%
33	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチルアセテート	15	60wt%

【0055】実施例34.~39. また、他の無機SO Gや有機SOG溶液に関しては、以下の表5に示すよう に、市販のSOG溶液を用いれば、やはり同様に、接着 性の向上が認められる。なお、表5において、T-7

(12500T) は有機SOGであり、T-2 (P-4 8340) は無機SOGである。

[0056]

【表5】

特開平7-106328

実施例	シリコーンラ ダー ポリマー 種 類 分子量	溶媒	濃度 wt%	市版SOG濃度(東京応化製)
34	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	T-7 (12500T) 10wt%
35	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	T-7 (12500T) 5wt%
36	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	T-7 (12500T) 40wt%
37	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	T-2 (P-48340) 10wt%
38	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	T-2 (P-48340) 5wt%
39	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	T-2 (P-48340) 40wt%

【0057】比較例1.~12. ここで、上記実施例に 応するシリコーンラダーポリマー膜を形成した。 対する比較例として、以下の表6に示す配合のシリコー 20 【0058】 ンラダーポリマー溶液を用いて図2に示す樹脂膜5に対

【表6】

比較例	シリコーンラダーポリマー 種 類 分子量	溶媒	濃度 wt%	添加剤 種類:添加量
1	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	無し
2	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	γ-ゲ リシト キシブ ロピ ル トリメトキシシラン:100ppm
3	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	γ-ゲ リシト キシブ ロピ ル トリメトキシシラン:15000ppm
4	ポリメチルシルセスキオキサン 150000	nーブチル アセテート	5	γーゲ リシト キシブ ロピ ル トリメトキシシラン : 1000ppm
5	ポリメチルシルセスキオキサン 100000	nーブチル アセテート	3	γ - ケ´リシト´キシブロビル トリメトキシシラン:1000ppm
6	ポリメチルシルセスキオキサン 2000	nープチル アセテート	35	ケーグ リシト キシブ ロピ ル トリメトキシシラン : 1000ppm
7	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	HSQ:15wt%
8	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nーブチル アセテート	15	HSQ:65wt%
9	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	ジ エチレンク リコール ジ メチルエーテル	15	T-7 (12500T) :3wt% (東京応化製)
1 0	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	ジ エチレング リコール ジ メチルエーテル	15	T-7(12500T) :45wt%(東京応化製)
1 1	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	nープチル アセテート	15	T-2 (P-48340) :3wt% (東京応化製)
12	ポリメチルシルセスキオキサン 25000	n ーブチル アセテート	15	T-2 (P-48340) :45wt% (東京応化製)

【0059】表6の比較例1に示すように、シランカッ プリング剤を添加しないと、形成したシリコーンラダー ポリマー膜と下地との間に剥離が生じた。特に第1のA 1配線層3の上部で剥離が生じやすい。

【0060】また、表6の比較例2に示すようにシラン カップリング剤の添加量が少ない場合は下地との接着性 に劣り、比較例3に示すように多い場合は形成したシリ 40 スキオキサン、32,32aはポリフェニルシルセスキ コーンラダーポリマーの膜質に難を生じる。また、表6 の比較例4.5に示すように、分子量が100000を 越えるものは塗布における穴埋め性が悪く、また、末端 の-OH基が少ないため下地との接着性も劣る。一方、 表6の比較例6に示す、ポリマー濃度の低いものは、塗 布における平坦性に劣る。

【0061】また、表6の比較例7,8に示すように、 HSQの添加量についても、シランカップリング剤と同 様であり、添加量が少ないと接着性に劣り、多いと膜質 に問題を生じる。そして、SOGの添加については、表 50 た結果である。

6の比較例9や比較例11に示すように添加量が少ない と接着性に劣り、比較例10や12に示すように添加量 が多いと、A1配線に対して悪影響を与える。

【0062】実施例41.図3は、シリコーン樹脂の炭 素含有量とエッチングレートの関係とを示した説明図で ある。同図において、31,31aはポリメチルシルセ オキサン、33,33aはT-7(12500T)[東 京応化製有機SOG材料]、34,34aはT-7(1 2500TA) [東京応化製有機SOG材料]、35, 35aはSF1014 [住友化学製有機SOG材料] を 示し、それぞれエッチングガスに酸素を含む場合と含ま ない場合とについて示してある。また36,36a,は プラズマCVDによる酸化シリコン膜のエッチングレー トを示すものであり、酸化シリコン膜は炭素含有量が0 %のものである。それぞれの膜中炭素含有量は、測定し

【0063】同図に示すように、エッチングレートは膜中に含まれる有機基の種類やポリマーの構造等に関係なく、炭素含有量にのみ依存している。ここで、図3に示されるエッチング条件で酸素無添加のガスを用いた場合、例えばエッチングレートを1000(A/min)に制御するためには、炭素含有量を約40wt%にすると良いことがわかる。

【0064】炭素含有量を40wt%に制御した層間平坦化膜を得るため、特願平4-208994号に記載された方法により、メチル基とフェニル基の比率が40.1:59.9から成る化3に示したポリメチルフェニルシルセスキオキサンを合成した。そしてこのポリマーの塗布液を作製し、これによる層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ983(A/min)が得られ、設計した値とほぼ等しい値が得られた。

【0065】実施例42、実施例41と同様に、1000(A/min)のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化2に示したポリメチルシルセスキオキサン(重量平均分子量:20000)と、下記の化4に示すポリフェニルシルセスキオキサン(重量平均分子量:2000)を40.1:59.9の重量比で混合した塗布液を作製し、層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ、設計した値にほぼ等しい991(A/min)を得た。なお、化4に示す末端に水酸基を有するシリコーンラダーポリマーは、特開平1-92224号公報に開示された方法によって作られたものである。

[0066] [化4]

なお、式中、Phはフェニル基を示し、nは重量平均分 子量が2000を得るに十分な整数を示す。

【0067】実施例43、実施例41と同様に、1000(Å/min)のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化4に示したポリフェニルシルセスキオキサン(重量平均分子量:2000)と、ヒドロゲンシルセスキオキサン73.0:27.0の重量比で混合した塗布液を作製し、層間平坦化膜を形成した。この隙のエッチングレートを測定したところ、響計した

24

値にほぼ等しい1012(A/min)を得た。

【0068】実施例44.実施例41と同様に、1000(A/min)のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化4に示したポリフェニルシルセスキオキサン(重量平均分子量:2000)の20wt%溶液と、市販有機SOG溶液(T-7[12500TA]、東京応化製)を71.8:28.2の重量比で混合した塗布液を作製し、層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ、設計した値とほぼ等しい966(A/min)を得た。

【0069】実施例45. 実施例41と同様に、1000 (A/min)のエッチングレートを得るため炭素含有量を40wt%に制御したシリコーンラダーポリマーを作成した。ここでは、化4に示したポリフェニルシルセスキオキサン(重量平均分子量:2000)の8.4 wt%溶液と、市販無機SOG溶液(T-2[P-48340]、東京応化製)を73.0:27.0の重量比で混合した塗布液を作製し、層間平坦化膜を形成した。この膜のエッチングレートを測定したところ、設計した値にほぼ等しい981 (A/min)を得た。

【0070】実施例46.以上示したように、異なる炭素含有量の樹脂を混ぜることにより、作成した樹脂膜の炭素含有量を制御し、これによりエッチングレートが制御できるようになる。ここで、プラズマCVDによる酸化シリコン膜とシリコーンラダー系樹脂膜との多層構造の層間平坦化膜を形成したときに、酸化シリコン膜と樹脂膜とのエッチングレートをほぼ同一にする場合について説明する。

30 【0071】図3に示した酸素を用いるエッチング条件でプラズマCVDによる酸化シリコン膜と同一のエッチングレートを得られるシリコーンラダー系樹脂は、同図より明らかなように、炭素含有量を約8wt%とすればよいことがわかる。ここで、炭素含有量が約8wt%のシリコーンラダー系樹脂を得るためには、重量平均分子量約2000のポリシルセスキオキサンとヒドロゲンシルセスキオキサンとを56.7:43.3の重量比で混合したものを用いるようにすればよい。

【0072】このようにして形成された膜のエッチング 40 レートを測定したところ、4431Å/minであった ので、ほぼ目的の結果を得たことになる。従って、この 方法を用いることにより、エッチングガスの酸素含有量 を増やすことなく、シリコーンラダー系樹脂による層間 膜のエッチングレートを制御できるのので、この層にパターンを形成するときに用いるレジストのマスクとのエッチングの選択制にも問題は生じない。

セスキオキサン(重量平均分子量:2000)と、ヒド [0073] 実施例47. ところで、シリコーンラダーロゲンシルセスキオキサン73. 0:27. 0の重量比 系樹脂とプラズマCVDによる酸化シリコン膜とによるで混合した塗布液を作製し、層間平坦化膜を形成した。 層間絶縁膜を形成したときに、これら異なる膜のエッチこの膜のエッチングレートを測定したところ、設計した 50 ングレートを同一にすることを、シリコーンラダー系樹

脂膜を改質することにより行っても良い。図4は、このシリコーンラダー系樹脂膜の改質によりエッチングレートを制御する方法を説明するための工程断面図である。ここでは、シリコーンラダー系樹脂膜としてポリフェニルシルセスキオキサンを用い、図1(a)に示した構造を有する半導体装置を形成する工程を示したものである。

【0074】この実施例では、エッチングするポリフェニルシルセスキオキサンからなる樹脂膜5を脱炭素処理による表面処理をすることによって無機質化し、エッチ 10ング速度をプラズマCVDにより形成された酸化シリコン膜4,6に近づけるものである。このため、スルーホール形成のためのエッチングにおいて酸素無添加の通常のCF4とCHF3との混合系ガスを用いることが可能である。

【0075】以下、本発明の製造方法を図4を用いて説明する。まず、図4(a)に示すように半導体素子を形成した半導体基板1上に絶縁膜2を形成し、この上に第1のA1配線層3のパターンを形成した後、酸化シリコン膜4をCVD法により形成する。その上に、化4で示20した、重量平均分子量が2000であるシリコーンラダーポリマーのメトキシペンゼン/エトキシベンゼン(1/1)混合溶液[20wt%濃度]を回転塗布し、150℃、250℃でそれぞれ30分間そして400℃で1時間熱処理を行い樹脂膜5を形成する。

【0076】次に、シリコーンラダーポリマー膜をCF4系のガスによる等方性エッチングでエッチバックし、平坦性を向上させるだけでなく第1のA1配線層3上の樹脂膜5を除去するかもしくは薄くする。このとき、エッチングレートおよび均一性を向上させるためエッチングガスに酸素を20%以下の割合で混合することが望ましい。そして、次に示すことがこの実施例のポイントであるが、残った樹脂膜5の表面を窒素ガスのプラズマで表面処理をすることにより、無機のSiO2層5'を形成し、図4(b)に示すように、第1のA1配線層3上には樹脂膜5が残らないようにする。この窒素ガスのプラズマによる表面処理が、残った樹脂膜5の表面より脱炭素を行う処理となる。

【0077】次いで、図4(c)に示すように、樹脂膜5の無機の SiO_2 層50の上に酸化シリコン膜6をC VD法により成膜し、図4(c)に示すように、通常の酸素無添加の CF_4 と CHF_3 0混合系ガスを用いた方法でこれら3層構造の層間絶縁膜の所定部分をエッチングしてコンタクトホールを形成する。次いで、図4(d)に示すように、第2のA1配線層7をスパッタリング法などを用いて形成し、これを所望の形状にパターニングし第1のA1配線層3と接続する。

【0078】この半導体装置の製造方法は、樹脂膜5がポリフェニルシルセスキオキサンの場合に限らず、あらゆる有機基を含む膜に対しても有効である。また、表面 50

26

処理においてはアルゴン、ネオンなど他の不活性ガスプラズマの場合や、酸素ガスのプラズマであっても同様の効果を奏する。このように、耐熱性に有利なポリフェニルシルセスキオキサンを層間平坦化膜として用いた場合でも、炭素含有量に関係なく、シリコーン系樹脂膜の表面改質処理を行い酸化膜を形成することにより、酸素無添加のガスが使用可能となる。この発明により通常のプロセスでスルーホールを形成することができる。

[0079]

【発明の効果】以上の説明したように、この発明によれば、配線層間に形成される層間絶縁層の平坦化膜としてシリコーンラダーポリマーを用いるので、この膜は耐クラック性が優れ厚塗りが可能であり、一度塗りで優れた平坦性を得ることができることから工程の簡略化が図れるという効果を有する。その上、ガス放出量も少なく、他の層との接着性もよいことからA1配線の長期信頼性に優れた半導体装置を得ることが可能となる。また、この膜の炭素含有量を制御することによりプロセスに合ったエッチングレートを得ることが可能となり、層間絶縁層を無機の酸化シリコン膜とシリコーンラダーポリマーからなる平坦化膜とで組合わせて形成した場合でも、問題なくコンタクトホールを形成できる。

【0080】そして、シリコーンラダーポリマーからなる平坦化膜を不活性ガスのプラズマの表面処理などによる脱炭素処理により無機膜へ表面改質することで、これらの酸素無添加のガスによるエッチングが可能となる。このため、他の層とのエッチングの選択比を同一としたり、エッチングによるパターン形成時のレジストマスクとの選択比を大きく異なるようにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の1実施例である半導体装置の構成を 示す断面図である。

【図2】この発明の1実施例である半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図である。

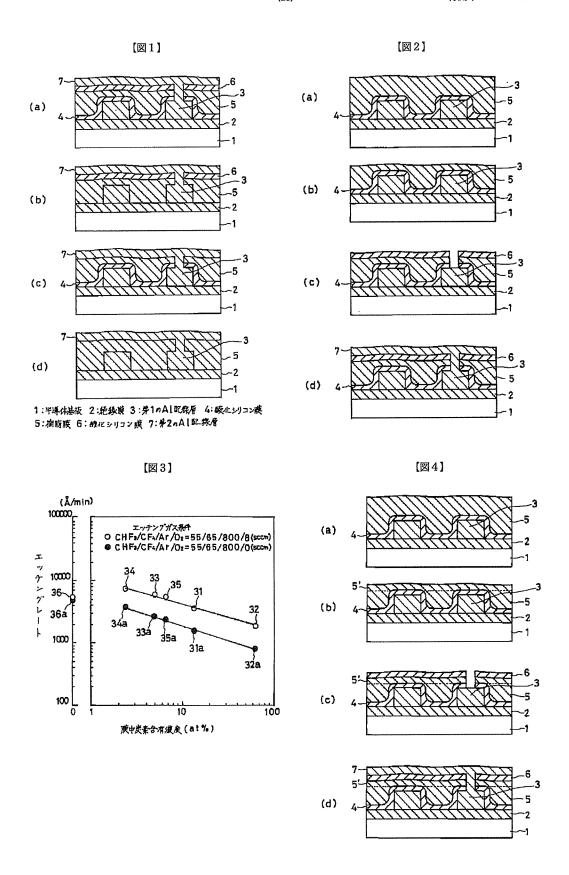
【図3】シリコーン樹脂の炭素含有量とエッチングレートの関係とを示した説明図である。

【図4】この発明の他の実施例である半導体装置の製造 方法を工程順に示す断面図である。

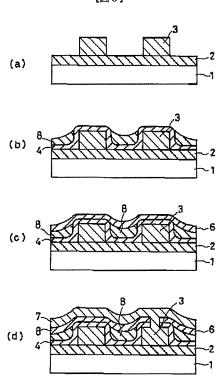
【図5】従来の半導体装置の製造方法を工程順に示す断 面図である。

【符号の説明】

- 1 半導体基板
- 2 絶縁膜
- 3 第1のアルミニウム (A1) 配線層
- 4 酸化シリコン膜
- 5 樹脂膜
- 5' 無機のSiO2 層
- 6 酸化シリコン膜
- 7 第2のA1配線層



[図5]



フロントページの続き

(72)発明者 山本 茂之

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三 菱電機株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 南 伸太朗

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三 菱電機株式会社生産技術研究所内 (72)発明者 原田 繁

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機 株式会社北伊丹製作所内

(72)発明者 田島 享

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機 株式会社北伊丹製作所内

(72)発明者 萩 公男

兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機 株式会社北伊丹製作所内